

Verwendung von basischen Aminosäuren in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von basischen Aminosäuren in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen, die Herstellung von kupferhaltigen Formulierungen mit basischen Aminosäuren, kupferhaltige Formulierungen mit basischen Aminosäuren und optional mindestens einen weiteren agrochemischen Wirkstoff sowie Verfahren zur Bekämpfung phytopathogener Pilze basierend auf den vorstehend genannten Formulierungen.

10 Kupfersalze werden bereits seit langem in der Landwirtschaft zur Bekämpfung phytopathogener Pilze an Kulturpflanzen eingesetzt. Um die Wirksamkeit der Kupferbehandlung von Kulturen über einen längeren Zeitraum zu garantieren, werden hierfür meist in Wasser schwer oder unlösliche anorganische Kupfersalze verwendet wie Kupferoxychlorid.

Zur Wirkungsverbesserung und Verringerung der Aufwandmenge werden dem Kupfersalz häufig weitere Zusatzstoffe wie Komplexbildner zugesetzt.

20 In EP-A 39 788 werden Kupferaminalze organischer Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren beschrieben, wobei als Polycarbonsäuren wasserlösliche, saure Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester verwendet werden können. In EP-A 237 946 werden Kupferaminalze organischer wasserlöslicher, saurer Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester offenbart.

30 Des weiteren ist die Verwendung von Kupfersalzen auf der Basis niedermolekularer organischer Carbonsäuren in öligen Formulierungen (vgl. Technisches Bulletin der Firma Complex Quimica S.A. über Complex-200) bekannt.

In WO 02/083599 werden fungizid wirkende Dünger, welche eine Kombination aus Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden, hydrolysierten Proteinen und Kupfersalzen wie z.B. Kupferhydroxid enthalten, offenbart.

35 Das aus den Proteinen freigesetzte Aminosäuregemisch enthält saure, basische und pH-neutrale Aminosäuren in unterschiedlicher Zusammensetzung.

40 Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung von basischen Aminosäuren, vorzugsweise Lysin, in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen die fungizide

Wirkung verbessert bzw. eine gleichbleibende fungizide Wirkung bei verringerter Kupfer- bzw. Kupfersalzmenge bewirkt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung von basischen Aminosäuren, vorzugsweise Lysin, in kupferhaltigen fungiziden agrochemischen Zusammensetzungen.

Im Zuge dieser Verwendung kann man beispielsweise mindestens ein Kupfersalz mit basischen Aminosäuren versetzten, um so eine erfindungsgemäße fungizide kupferhaltige Formulierung zu erhalten.

Unter dem Begriff "Kupfersalz" sind ein- oder, vorzugsweise, zweiwertige Kupfersalze anorganischer und organischer Säuren zu verstehen, z.B. Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupferchlorid, Kupferdiammoniumchlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz, Kupferoxalat, Kupfertartrat, Kupfergluconat, Kupferglycinat, Kupferglutamat, Kupferaspartat, Kupferglutonat, Kupferadipat, Kupferpalmitat, Kupferstearat, Kupfercaprylat, Kupferdecanoat, Kupferundecylenat, Kupferneodecanoat, Kupferlinoleat, Kupferoleat, Kupferborat, Kupfermethansulfonat, Kupfersulfamat, Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat. Des weiteren kommen als Kupferverbindungen Mischsalze mit Ammonium, Alkali- und Erdalkalimetallen in Frage. Beispiele hierfür sind Ammoniumkupfer(II)sulfat, Kupfer(II)magnesiumsulfat, Kupfer-naphthenat, Kupfer-8-chinolate und Kupfer(II)kaliumsulfat. Vorzugsweise werden Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupfer(II)-acetatarsenit, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupfercarbonat, Kupferchlorid, Kupferdiammoniumchlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz und Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat eingesetzt, besonders bevorzugt Kupferactetat, Kupfercarbonat, Kupferoxichlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat,

Kupferoxysulfat, Kupfernaphthenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat.

5 Der Begriff „basische Aminosäuren/basische Aminosäure“ bezeichnet die Aminosäure in freier, betainischer Form, die wasserfrei oder als Hydrat, wie z.B. Lysin Monohydrat, vorliegen kann oder als Salz, wie z.B. Arginin-, Histidin- oder Lysin Monohydrochlorid bzw. Arginin-, Histidin- oder Lysin Dihydrochlorid, vorliegen kann. Die entsprechenden Aminosäuren werden enantiomerenrein, bevorzugt in Form ihrer L-Isomere, oder racemisch eingesetzt. Die Verwendung von Lysin, insbesondere L-Lysin, als basische
10 Aminosäure ist bevorzugt.

Das Gewichtsverhältnis der basischen Aminosäure zu Kupfer kann in weiten Bereichen variiert werden, es beträgt üblicherweise 100:1 bis 1:20, insbesondere 20:1 bis 1:20 Gewichtsteile, bevorzugt 7:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 5:1 bis 1:3 Gewichtsteile,
15 insbesondere bevorzugt 3:1 bis 1:1 Gewichtsteile.

Die Zusammensetzungen enthalten bevorzugt 0,01 bis 95 Gew.-% basische Aminosäure und 0,01 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines Kupfersalzes, bezogen auf Kupfer, sowie optional weitere Inhaltsstoffe.

20 Neben basischen Aminosäuren und Kupfersalzen können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch folgende Komponenten enthalten sein, wobei sich die Inhaltsstoffe zu 100 % ergänzen:

- 25 b) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, bevorzugt 0,1 bis 98 Gew.-%, oder
- c) eine basische Stickstoffverbindung, bevorzugt 0,01 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10, insbesondere 2 bis 6 Moläquivalente, bezogen auf Kupfer, oder
- 30 d) mindestens ein weiterer fungizider Wirkstoff, üblicherweise 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 50:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10 (Gewichtsteile Wirkstoff: Kupfer), oder
- 35 e) ein oder mehrere für die Formulierung geeignete Hilfsmittel, bevorzugt 0,1 bis 98 Gew.-%, oder
- f) eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis e) genannten Komponenten

40

Sämtliche Ausführungsformen der oben genannten Zusammensetzungen werden im folgenden "erfindungsgemäße Formulierungen" genannt.

Eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formulierungen enthält:

- 5
- a') 0,01 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer basischer Aminosäuren, 0,01 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Kupfersalze, bezogen auf Kupfer, und 0,01 bis 80 Gew.-% mindestens eines weiteren fungiziden Wirkstoffes, und
- 10 b') 0,1 bis 95 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, oder
- c') 1 bis 10, insbesondere 2 bis 6 Moläquivalente, bezogen auf Kupfer, einer basischen Stickstoffverbindung, oder
- 15 d') 0,1 bis 95 Gew.-% für die Formulierung geeignete Hilfsmittel, oder
- f') eine Kombination aus mindestens zwei der unter b') bis d') genannten Komponenten.
- 20 Für feste, d.h. z.B. pulverförmige oder granuliert, Formulierungen werden vorzugsweise in Wasser weitgehend unlösliche Kupfersalze wie Kupferoxychlorid oder Kupferhydroxid verwendet. Für flüssige oder disperse Formulierungen werden vorzugsweise lösliche Kupfersalze wie z.B. Kupfersulfat verwendet.
- 25 Beispiele erfindungsgemäßer Formulierungstypen sind emulgierbare Konzentrate (EC, EW), Suspensionen (SC), lösliche Konzentrate (SL), dispergierbaren Konzentrate (DC), Pasten, Pastillen, benetzbare Pulver, Stäube (DP) oder Granulate (GR, FG, GG, MG), die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wetable) sein können, zu nennen. Die Herstellung dieser Formulierungen sowie die dafür benötigte
- 30 Technologie ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. US 3,060,084, EP-A 707445 (für flüssige Konzentrate), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, S. 8-57 und ff., WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman,
- 35 Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 und Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001).

Unter der Komponente (b) sind Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester zu verstehen. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden. Vorzugsweise verwendete Lösungsmittel sind Wasser, N-Methylpyrrolidon (NMP), Cyclohexanon und gamma-Butyrolacton. Lösungsmittel sind in flüssigen Formulierungen üblicherweise in 0,1 bis 98 Gew.-% enthalten.

10

Unter dem Begriff "basische Stickstoffverbindung" c) sind beispielsweise Ammoniak (Bildung von Kupferaminkomplexen), primäre und sekundäre Amine wie z.B. Ethylen-diamin und Propylendiamin, vorzugsweise Ammoniak zu verstehen.

15

Basische Stickstoffverbindungen sind optional in 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt in 1 bis 10, insbesondere 2 bis 6 Moläquivalenten bezogen auf Kupfer, in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten. Die Stickstoffverbindungen können auch in 1 Äquivalent, in weniger als 1 Äquivalent oder in noch geringerer Menge vorliegen. Auch höhere Mengen, wie bis zu 50 Äquivalenten sind möglich.

20

Unter dem Begriff "für die Formulierung geeignete Hilfsmittel" e) sind üblicherweise folgende Substanzklassen zu verstehen:

25

Oberflächenaktive Stoffe wie Netzmittel, Haftmittel oder Dispergiermittel, Antischäumungsmittel, Verdicker, Trägerstoffe, Frostschutzmittel sowie Bakterizide.

Trägerstoffe sind in festen Formulierungen üblicherweise in 0,1 bis 99 Gew.-% enthalten. Andere Hilfsmittel machen üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-% aus.

30

Die Bedeutung und entsprechende Verwendung der oben genannten Mittel richtet sich nach dem angestrebten Formulierungstyp sowie nach der Natur des Wirkstoffes.

35

Beispiele für Verdicker (d.h. Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand) sind beispielsweise Polysaccharide bzw. organische Schichtmineralien wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt).

40

Als geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole,

Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

Bakterizide können zur Stabilisierung der wäßrigen Fungizid-Formulierung zugesetzt werden. Beispiele für geeignete Bakterizide sind Proxel® der Fa. ICI oder Acticide®

5 RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas.

Beispiele für geeignete Frostschutzmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin.

10 Beispiele für Trägerstoffe sind natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Beispiele für Emulgiermittel sind nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiertel wie nachfolgend genannt.

15 Beispiele für oberflächenaktive Stoffe sind Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem
20 Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes
25 Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfonablaugen und Methylcellulose.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

35 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch
40 Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe

sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Alle Ausführungsformen der oben genannten fungizid wirksamen agrochemischen Zusammensetzungen werden im folgenden "erfindungsgemäße Zusammensetzungen" genannt.

Der Begriff "mindestens ein weiterer fungizider Wirkstoff" d) bedeutet, dass neben Kupfer entweder ein oder mehrere weitere fungizide Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als weitere Komponenten zugefügt werden können; dabei kommen insbesondere die Folgenden in Frage:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyclin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyklische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychinolinsulfat,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Weitere Beispiele für Fungizide finden sich im Pesticide Manual, 12th Edition, London ©2000.

15

Vorzugsweise wird als Wirkstoff mindestens einer der oben genannten Gruppe möglicher fungizider Wirkstoffe eingesetzt. Besonders bevorzugt wird der Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus folgenden Wirkstoffen:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace oder Oxadixyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyclin oder Streptomycin,
- Aminderivate wie Guazatine oder Iminoctadine,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Carbendazim, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Nuarimol, Pyrifenox, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil,
- Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Chlorothalonil, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-

Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Propamocarb, Quintozone, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychinolinsulfate,

- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-Methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin, und
 - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Beispiele für synergistische Mischungen enthaltend Kupfer sowie mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Strobilurine sind z.B. in der WO 97/15189 und der WO 00/30450 offenbart, diese Wirkstoffkombinationen sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besonders bevorzugt.

Beispiele für bevorzugte Mischungen aus Kupfer und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff, sind Mischungen enthaltend

- Kupfersalz(e) und Cymoxanil,
- Kupfersalz(e) und Dichlorfluanid,
- Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorfluanid,
- Kupfersalz(e) und Mancozeb,
- Kupfersalz(e), Cymoxanil und Mancozeb,
- Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram,
- Kupfersalz(e) und Dimethomorph,
- Kupfersalz(e) und Hydroxyquinolinsulfat,
- Kupfersalz(e) und Kasugamycin,
- Kupfersalz(e), Macozeb und Schwefel,
- Kupfersalz(e) und Maneb,
- Kupfersalz(e) und Propineb,
- Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb,
- Kupfersalz(e) und Zineb,
- Kupfersalz(e) und Folpet,
- Kupfersalz(e) und Carbendazim,
- Kupfersalz(e) und Metalaxyl,
- Kupfersalz(e) und Metiram,
- Kupfersalz(e) und Benalaxyl,
- Kupfersalz(e) und Chlorothalonil,
- Kupfersalz(e) und Oxadixyl,
- Kupfersalz(e) und Zineb,
- Kupfersalz(e) und Schwefel,
- Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid,

Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin,
Kupfersalz(e) und Pyraclostrobin und
Kupfersalz(e) und Kresoxim-Methyl.

5 In erfindungsgemäßen Formulierungen, welche mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten, beträgt das Verhältnis des weiteren fungiziden Wirkstoff zu Kupfer bevorzugt 50:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10 (Gewichtsteile Wirkstoff:Kupfer).

10 Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung, welche allein Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthält, kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man basische Aminosäuren mit mindestens einem Kupfersalz versetzt. Dies kann in fester Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten oder in flüssiger Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Pro-
15 zeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die unter (b) erwähnten. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen wird Lysin aus praktischen Gründen bevorzugt als Hydrochlorid eingesetzt.

Bei der Herstellung in flüssiger Phase kann das Lösungsmittel nach erfolgter Herstellung entfernt werden oder als weitere Komponente (b) in der erfindungsgemäßen Formulierung verbleiben. Alternativ kann man eine feste erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem Lösungsmittel (b) auf bekannte Weise versetzen.

25 Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung enthaltend als weitere Komponente eine basische Stickstoffverbindung c) sowie ggf. ein Lösungsmittel (b) basiert vorzugsweise darauf, dass das Kupfersalz mit einer basischen Stickstoffverbindung c) umgesetzt bzw. gemischt wird. Das so erhaltene Umsetzungsprodukt wird mit den basischen Aminosäuren umgesetzt bzw. gemischt. Eine weitere bevorzugte Variante besteht darin, das Kupfersalz zunächst mit basischen Aminosäuren umzusetzen bzw. zu
30 mischen und dann die basische Stickstoffverbindung zuzugeben. Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die Lösungsmittel (b).

Des weiteren können bei der Herstellung auch Hilfsmittel (e) zugesetzt werden.
35

Falls erforderlich, kann das erhaltene Endprodukt vor weiterer Verarbeitung getrocknet werden .

Erfindungsgemäße Formulierungen, welche zusätzlich mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff (d) enthalten, können dadurch hergestellt werden, dass Kupfer und
40

basische Aminosäuren zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt wird und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

- 5 Die Herstellung der Formulierung mit dem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit den für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln kann in fester oder flüssiger Phase erfolgen.

- 10 Des weiteren kann eine Formulierung, welche allein Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthält, mit basischen Aminosäuren und mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert werden.

- 15 Hierbei kann die Formulierung, welche allein Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthält, auch kommerziell erhältlich sein.

Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, welche Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthalten, sind

- 20 Copper-Count-N*, Cupromin *(Kupferammoniumcarbonat)
 Carbocob*, Carbocop*, Carboflow* (Kupfercarbonat)
 Acicide*, Cudrox*, Cuidrox*, Blue Shield*, Kocide*, Spin Out*, Hidrocop, Hidroflow*,
 Hydrocop*, Champ* DP, Champ*, Formula2*, Champinion*, Comac Parasol*, Cuproxide*, Parkens*, Funguran-OH*, Hermoo Koperhydroxide*, Koicide*, KOP* Hydroxide,
 25 Qeusturan*, Nu-Cop*,
 Bordeles*, FT-2*, Poltiglia Caffaro*, Bordocop*, Bordoflow*, Comac* (Bordeaux Brühe)
 Flo-Bordo* (Bordeaux Brühe und Kupferhydroxid)
 Chapco Cu-Nap*, Troysan*, Wittox C*, Wiltz-65* (Kupfernaphtenat)
 30 Chem Copp*, Chemet AGcopp 75*, Cuprocop*, Cuprox*, Nordox Super 75, Oleo Nordox*, Nordox* S-45, Nordox* 50, Nordox* AgroTech, Parkenox-50, Parkens, Caocobre*, Copper Sandoz*, Cupra*, Nordox*, Ploxiram (Kupferoxid)
 Coptox*, Aviocaffaro*, Cuporcaffaro*, Neoram*, Pasta Caffaro*, Polvere Caffaro*, Rame Caffaro*, Criscobre*, COC*, KOP* OXY-85, CO-TOX*, Oxicop*, Oxycop*, Oxiflow,
 35 Cuprarikh-35*, Cuprarikh-50*, Parkens*, Cuprozin*, Nicuran*, Combat*, BluDiamond*, TopGun*, Recop*, Kupoxil*, Acicio*, Agro-Bakir*, Agroram*, Blitox*, BlueCap*, Bluevit*, Cobox*, Cobre Lainco*, Coprantol*, Cupramar*, Cupravit*, Copter*, Coupradin*, Criscobre*, Crystal*, Cuprenox*, Cuprex*, Cuprossina*, Cuproflow*, Cuproxima*, Devicopper*, Dhanucop*, Dongoxyclorua*, Hektas Bakir*, Hilcopper*, Kapper*, Koruma Bakir*,
 40 Micorsperse*, Midiltipi Virfix Bakir*, Perecopper*, Pol-Kupritox* (Kupferoxychlorid)

- Oxycop Dry S*, Copro*, Coxysul*, CS-56*, COCS*, CSC*, Oxycop* (Kupferoxychlorid-sulfat)
 Mitrol PQ*, Oxichem*, PQ-8* (Kupfer-8-chinolat)
 Bouille Bordelaise RSR*, Hektas Goztasi*, Sulfacop*, Sulfacob*, Parkens*, Triangle
 5 Brand*, KT-19827*, Phytan-27*, (Kupfersulfat)
 Ramenox P.B. (Kupfersulfat und Bordeaux Brühe)
 Cuprofix*, Disperss*, Cuprofix* MZ Dispers* Basic Copper 53*, Cop-O-Zinc 25-25*,
 Basicop*, Basiflow*, Tricop*, Copper Powder*, Flurame*, KOP 300*, (Kupfersulfat (ba-
 sisch))
 10 Sultricob*, Sultricop*, Sultriflow*, Tribaflow*, Cuproxat*, Flurane*, Idorame*, King*
 (Kupfersulfat (tri-basisch))

*Handelsname/®/TM

- 15 Des weiteren kann eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren und mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff, welche kein Kupfer oder basische Aminosäuren enthält, versetzt werden.

- 20 Eine agrochemische Formulierung bezeichnet alle Formulierungen fungizider Wirkstoffe, vorzugsweise Formulierungen der als bevorzugt erwähnten fungiziden Wirkstoffe.

- Hierbei kann diese agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff, welche kein Kupfer oder basische Aminosäure enthält, auch eine kommerziell erhältliche Formulierung sein.
 25

- Des weiteren kann eine agrochemische Formulierung, welche auch kommerziell erhältlich sein kann, enthaltend Kupfer und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren versetzt werden.

30

Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, enthaltend Kupfer und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff, sind

- Idroxanil*, Copral*, Kuoxoate*, Globex*, Expert Team* (Kupfersalz(e) und Cymoxanil)
 35 Bakreni Euparen* (Kupfersalz(e) und Dichlorfluorid)
 Euparen* Ramato Mirco CM (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorfluorid)
 Tripuprozeb Forte S*, Cuprofix*, Junction*, ManKocide*, Mantox-Forte*, Cuprofix* 30
 (Kupfersalz(e) und Mancozeb),
 Zymoman*, Mantox*, Oxicob-mix* Kupfersalz(e) (Cymoxanil und Mancozeb),
 40 Aviso* Cup (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram),

- Forum* RC (Kupfersalz(e) und Dimethomorph),
 Kupfersalz(e) und Hydroxyquinolinsulfat (Sellapro*),
 Kasumin*-Bordeaux, New Kasuran* (Kupfersalz(e) und Kasugamycin),
 Mantox-Forte*, Kuprosolor* (Kupfersalz(e), Macozeb und Schwefel)
- 5 Cuprofix* M, Herkul*, Cuprofix* M (Kupfersalz(e) und Maneb),
 Cupro-Antracol**, Antracol* Kupfer, Antracol* Ramato Micro, Cupro-Antracol*, Cupro-
 taifen* (Kupfersalz(e) und Propineb),
 Antracol* Triple (Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb),
 Cupro-Phynebe* (Kupfersalz(e) und Zineb),
- 10 Cupror* F, Comac* 23-35, Macc* F23-35, SuperMacclesfield* F23-35, Folcoflow*, Fol-
 cop*, Nobac*, Tepeta*, Tepeta Combi* (Kupfersalz(e) und Folpet)
 Saynko* (Kupfersalz(e) und Carbendazim)
 CuMeta*, Ridomil Gold* Copper, Aromil Plus*, Cure-Plus*, Vacomil plus*, Viroxyl* (Kup-
 fersalz(e) und Metalaxyl)
- 15 Kauritril* (Kupfersalz(e) und Metiram)
 Galben* C, Galben*, Tairel* C, Vilben-C* (Kupfersalz(e) und Benalaxyl)
 Clorocaf Ramato*, Gunner*, Citrano*, Optimist* (Kupfersalz(e) und Chlorothalonil)
 Sandofan* C (Kupfersalz(e) und Oxadixyl)
 Cuprosan*, Vizincop*, Zina* (Kupfersalz(e) und Zineb)
- 20 COCS* 15 Sulfur 25 Dust, Copper/Sulfur Flowable*, TopCop* With Sulfur (Kupfer-
 salz(e) und Schwefel)
 Mossoff* (Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid)
 Cuprimicin*-500 (Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin)
- 25 *Handelsname/®/TM

- Bei sämtlichen oben genannten Verfahren können die resultierenden erfindungsgemäßen
 Formulierungen flüssig oder fest sein (z.B. EC, EW, SC, SL, DC, oder benetzbare Pul-
 ver oder wasserdispergierbare Granulate, die entweder in Wasser löslich (soluble) oder
- 30 dispergierbar (wetable) sein können).

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

- A Wasserlösliche Konzentrate (SL)
- 35 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden in
 Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel
 oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Lö-
 sung.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

5

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

10

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiemaschine (Ultraturax) in Wasser

15 eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension.

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

25 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung.

30

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dis-

35

2. Produkte für die Direktapplikation

H Stäube (DP)

- 5 5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

- 10 0,5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden fein gemahlen und mit 95,5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15 J ULV- Lösungen (UL)

- 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Aminosäure-Mischung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

- 20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Ver-
- 25 wendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung von Kupfer/Aminosäure gewährleisten.

- 30 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Ver-
- 35 dünnung mit Wasser geeignet sind.

- Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- 5 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden zu den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

10

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Formulierungen eignen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auf den jeweiligen

- 15 Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.

- Die erfindungsgemäßen Kupfer-Lysin-Mischungen eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

20

- Die Aufwandmengen der Wirkstoffe Kupfer und Lysin liegen je nach Art des Kupfersalzes und des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2 kg/ha.

25

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,1 bis 2,5 kg/100 kg Saatgut, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 kg/100 kg, insbesondere 1 bis 0,5 kg/100 kg verwendet.

- 30 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Kupfer-Lysin-Mischung nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,0001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg erfindungsgemäßer Kupfer-Lysin-Mischung pro Kubikmeter behandelten Materials. Die Anwendung im Holzschutz ist bevorzugt.

35

Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die Applikation der erfindungsgemäßen Formulierungen durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

40

Hierbei kann die man entweder eine erfindungsgemäße Formulierung direkt verwenden oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung vor der Applikation auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter mit einer handelsüblichen agrochemischen Formulierung vermischen. Alternativ kann man eine kupferhaltige Formulierung, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann, vor Applikation auf den Schadorganismus mit basischen Aminosäuren versetzen. Beispiele für kupferhaltige Formulierungen, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann, sind oben aufgeführten handelsüblichen kupferhaltigen Formulierungen.

Die Applikation der fungiziden Zusammensetzungen kann curativ, eradikativ oder prophylaktisch erfolgen.

Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Formulierungen (oder Zusammensetzungen) für die Bekämpfung einer Vielzahl von phytopathogenen Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Besonders vorteilhaft eignen sie sich die erfindungsgemäßen Formulierungen zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Hemileia vastatrix* an Kaffee
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Erfindung wird durch die nun folgenden Beispiele erläutert. Durch entsprechende Abwandlung der Ausgangsmaterialien, bzw. der Mengenverhältnisse werden weitere erfindungsgemäße Formulierungen erhalten.

5 Beispiele

Beispiel 1 – Herstellung der Formulierung "Lysin"

10 In einem 500 ml Glaskolben wurden 98,25 g einer wässrigen 20% Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) vorgelegt, dann mit 139,2 g Wasser unter Rühren versetzt. Danach wurden 12,5 g Monolysin (fest) binnen 15 Minuten eingerührt und 1 Std. weitergerührt. Man erhielt eine dunkelblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis betrug 2,5.

15 Beispiel 2 – Herstellung der Formulierung "Lysin mit Ammoniak"

In einem 500 ml Glaskolben wurden 98,25 g einer wässrigen 20% Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) vorgelegt, dann mit 107 g Wasser unter Rühren versetzt. Danach wurden unter Rühren 12,5 g Monolysin (fest) binnen 15
20 Minuten eingerührt, dann unter Rühren 32,2 g 25 %iger Ammoniak zugegeben und 1 Std. weitergerührt. Man erhielt eine schwarzblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis betrug 2,5.

Beispiel 3 – Herstellung einer Formulierung „Lysin mit Ammoniak“

25 In einen 100 l Kessel (mit Kreuzbalkenrührer) wurden 47,62 kg vollentsalztes Wasser vorgelegt. 3,8 kg Lysinmonohydrochlorid (79 % Lysin) wurden unter Rühren (50 U/min) zugegeben. Nach 30 min mischen wurden 4,72 kg Kupfer(II)sulfatpentahydrat langsam zugegeben und 2 Std. gemischt. Dann wurden 3798 g wässr. 25%ige Ammoniaklösung
30 zugegeben. Nach weiteren 2 Std. mischen erhielt man eine dunkelblaue Lösung mit einem Kupfergehalt von 1,9 Gew.%. Das Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 2,5. Die erhaltene Lösung besitzt einen Feststoffgehalt von 13 Gew.% und einen pH-Wert von 8,2.

35 Beispiel 4 – Herstellung einer festen Formulierung

66,3 g Lysinhydrochlorid (79 % Lysin) und 33,7 g Kupfer(II)hydroxid (62,1 %ig) wurden in einer Mühle (Hersteller Fa. IKA, Typ Analysenmühle A 10) homogenisiert und zerkleinert. Das erhaltene blaue Pulver wies einen Kupfergehalt von 20,9 Gew.% und ein
40 Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis von 2,5 auf.

Durch Zumischen von Wasser ließ sich eine 0,1 Gew.% Kupfer enthaltende wässrige Lösung mit einem pH-Wert von 7,4 erhalten.

5 Beispiel 5 – Herstellung einer Formulierung „Lysin“

- In einem gerührten 500 ml Glaskolben wurden 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung vorgelegt. Nach Zugabe von 145,4 g Wasser wurden 6,25 g Monolysin (L-Lysin in fester Form) binnen 15 Minuten eingerührt und 1 Std. weitergerührt.
- 10 Man erhielt eine dunkelblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.-%. Das Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 1,25.

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

- 15 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 1 % Formulierung in Wasser. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach
- 20 dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei
- 25 Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Tabelle 1

30

| Beispiel | Cu-Konzentration | Formulierung | Wirkungsgrad |
|----------|------------------|--|--------------|
| 1 | 0,02 % | Lysin (2% Kupfer) aus Bsp. 1 | 95% |
| 2 | 0,02 % | Lysin/NH ₃ (2% Kupfer) aus Bsp. 2 | 84% |
| 3 | 0,45 % | Funguran® (kommerzielles Kupferfungizid, 45% Kupfer) | 82% |
| 4 | - | Kontrolle | 0 |

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen, welche nur 2% Kupfer enthielten, bei gleichen Aufwandmengen eine bessere

Wirkung zeigten, als die kommerziell erhältliche eingesetzte Formulierung Funguran®, welche 45 % Kupfer enthält.

5

Anwendungsbeispiel 2 – Wirksamkeit erfindungsgemäßer Formulierungen, enthaltend Kupfer und einen weiteren fungiziden Wirkstoff, gegen *Septoria tritici*

10

Es wurde ein Wachstumsassay mit *Septoria tritici* als Indikatorpilz durchgeführt. Die Messung des Pilzwachstums erfolgte photometrisch über die Zunahme der Extinktion bzw. Lichtstreuung in Abhängigkeit der Myzeldichte. Die gemessenen Werte wurden in prozentuale Wachstumshemmung umgerechnet, wobei die Extinktion der unbehandelten Kontrollen 0% Hemmung und die einer abgetöteten Sporensuspension als Referenz als 100% Hemmung definiert sind.

15

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

20

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

25

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

30

Tabelle 2 - Einzelwirkstoffe

| Bsp. | Wirkstoff | Formulierung | Wirkstoffkonzentration [ppm] | Wachstumshemmung [%] |
|------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 5 | Kontrolle (unbehandelt) | | - | 0 |
| 6 | Ia Kupfer | Lysin/NH ₃ (aus Bsp. 3) | 1 | 0 |
| | | | 3 | 0 |
| | | | 10 | 0 |
| | | | 33 | 0 |

| Bsp. | Wirkstoff | Formulierung | Wirkstoffkonzentration [ppm] | Wachstumshemmung [%] |
|------|----------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 7 | Ib Kupfer | Lysin (aus Bsp.4) | 1 | 0 |
| | | | 3 | 0 |
| | | | 10 | 0 |
| | | | 33 | 0 |
| 8 | II Pyraclostrobin | - | 1 | 73 |

Tabelle 3 – erfindungsgemäße Mischungen

| Beispiel | Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis | beobachteter Wirkungsgrad | berechneter Wirkungsgrad*) |
|----------|---|------------------------------|-------------------------------|
| 9 | Ia + II 1 + 1 ppm 1:1 | 89 | 73 |
| 10 | Ia + II 3 + 1 ppm 3:1 | 83 | 73 |
| 11 | Ia + II 10 + 1 ppm 10:1 | 92 | 73 |
| 12 | Ia + II 33 + 1 ppm 33:1 | 94 | 73 |
| 13 | Ib + II 1 + 1 ppm 1:1 | 97 | 73 |
| 14 | Ib + II 3 + 1 ppm 3:1 | 93 | 73 |
| 15 | Ib + II 10 + 1 ppm 10:1 | 90 | 73 |
| 16 | Ib + II 33 + 1 ppm 33:1 | 91 | 73 |

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen aufgrund des starken Synergismus erheblich besser wirksam sind, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

1. Verwendung von basischen Aminosäuren in fungiziden Formulierungen enthaltend a) mindestens ein Kupfersalz.
- 5 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Kupfersalz mit basischen Aminosäuren versetzt.
- 10 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von basischen Aminosäuren zu Kupfer 100:1 bis 1:20 beträgt.
- 15 4. Verwendung gemäß den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass neben mindestens einem Kupfersalz und mindestens einer basischen Aminosäure als weitere Komponenten
- b) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, oder
- c) eine basische Stickstoffverbindung, oder
- 20 d) mindestens ein weiterer fungizider Wirkstoff, oder
- e) für die Formulierung geeignete Hilfsmittel, oder
- 25 f) eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis e) genannten Komponenten
- verwendet werden.
- 30 5. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als basische Aminosäure Lysin einsetzt.
6. Fungizide Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Kupfersalz und Lysin in Gewichtsverhältnissen von 1:7 bis 10:1, bezogen auf Kupfer.
- 35 7. Fungizide Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, enthaltend zusätzlich Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder geeignete Hilfsmittel.
8. Fungizide Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 6 oder 7, enthaltend zusätzlich eine basische Stickstoffverbindung in 1 bis 10 Moläquivalenten, bezogen auf
- 40 Kupfer.

9. Fungizide Zusammensetzung enthaltend

- 5 a') mindestens eine basische Aminosäure, mindestens ein Kupfersalz und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff, und
- b') ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, oder
- 10 c') eine basische Stickstoffverbindung, oder
- d') für die Formulierung geeignete Hilfsmittel, oder
- v') eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis d) genannten Komponenten.
- 15 10. Fungizide Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als basische Aminosäure Lysin einsetzt.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung einer fungiziden Formulierung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder
- a) Kupfer und basische Aminosäuren zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert; oder
- 25 b) eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren und mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert; oder
- 30 c) eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren und mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff, welche kein Kupfer oder Lysin enthält, versetzt; oder
- 35 d) eine kupferhaltige agrochemische Formulierung, welche neben Kupfer mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthält, mit basischen Aminosäuren versetzt.

12. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine fungizide Formulierung enthaltend basische Aminosäuren und mindestens ein Kupfersalz oder eine fungizide Formulierung nach einem der Ansprüche 6 bis 9 oder auf den jeweiligen Schädling oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.
13. Saatgut, enthaltend eine erfindungsgemäße Kupfer-Lysin-Mischung in einer Menge von 0,1 bis 2,5 kg/100 kg.
14. Material, insbesondere Holz, enthaltend Kupfer und Lysin in einer Menge von 0,0001 g bis 2 kg pro Kubikmeter.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N59/20
//(A01N59/20, 59:00, 43:56, 37:44)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data, CAB Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X,Y | <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Z.B.BAKASOVA ET AL.: "Synthesis of selective herbicides and fungicides from compounds of .alpha.-amino acids and their derivatives" XP002319014 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 139:373556 CA abstract siehe IT (index terms) & IZVESTIYA NATSIONAL'NOI AKADEMII NAUK KYRGYZSKOI RESPUBLIKI, vol. 2-3, 2002, pages 35-40, ----- -/--</p> | 1-14 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2005

Date of mailing of the international search report

11/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/011585

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X,Y | DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; A.K.JAIN ET AL.: "Some new metal chelates of L-lysine monohydrochloride as potential antifungals" XP002319015 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 99:209657 CA abstract | 1-14 |
| X,Y | ----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Z.KANG ET AL.: "The fungicidal action of mixed cupric amino-acid complexes" XP002319016 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 124:330755 CA abstract siehe IT (index terms) | 1-14 |
| X,Y | ----- DATABASE WPI Section Ch, Week 197343 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1973-65325U XP002319020 & JP 48 034205 B (TANABE SEIYAKU CO) 19 October 1973 (1973-10-19) abstract | 1-14 |
| X,Y | ----- WO 02/083599 A (PENN AR BED SARL; MADEC, ALAIN) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application page 1, line 1 - line 3 page 2, line 2 - page 3, line 8 | 1-14 |
| Y | ----- WO 00/30450 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHELBERGER, KLAUS; SCHERER, MARIA; SAUR, REI) 2 June 2000 (2000-06-02) cited in the application page 1, line 6 - line 29 page 2, line 46 page 4, line 12 - line 24 page 4, line 41 - page 5, line 11 page 12, line 10 - line 12 | 4,9,11 |
| X | ----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; XP002319017 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 115:66800 CA abstract ----- -/-- | 1,2,4,9, 11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011585

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | <p>& CN 1 048 786 A (TIANJIN TEACHERS TRAINING SCHOOL) 30 January 1991 (1991-01-30)</p> <p>-----</p> <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; P.ARMAN ET AL.: "Copper fungicides. XII. Absorption of complexes by leaves" XP002319018 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 60:40317 CA abstract & ANNALS OF APPLIED BIOLOGY, vol. 51, no. 3, 1963, pages 439-443,</p> <p>-----</p> | 1-4 |
| X | <p>WO 03/030926 A (PROCYTE CORPORATION; PATT, LEONARD, M) 17 April 2003 (2003-04-17) page 2, line 27 - page 3, line 12 page 4, line 2 - line 10 page 9, line 16 - page 10, line 18 page 12, line 8 - line 11 page 18 - page 20; examples 5,6 claims 1,9,16,17</p> <p>-----</p> | 1-7, 9-11,14 |
| X | <p>US 2003/035848 A1 (BATARSEH KAREEM I ET AL) 20 February 2003 (2003-02-20) page 1, paragraph 2 page 1, paragraph 10 page 2, paragraph 17 - paragraph 20 page 2, paragraph 22 - paragraph 23 page 3, paragraphs 28,29,31,33</p> <p>-----</p> | 1-7,9-14 |
| X | <p>WO 02/30947 A (ALBION INTERNATIONAL, INC) 18 April 2002 (2002-04-18) page 7, line 14 - line 27 examples 8,15,22,28</p> <p>-----</p> | 6,7,10, 14 |
| X | <p>US 4 900 561 A (ABDEL-MONEM ET AL) 13 February 1990 (1990-02-13) column 3, line 28 - column 4, line 26 examples 1-3</p> <p>-----</p> | 6,7,10, 14 |
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 1976-93846X XP002319021 & SU 487 541 A (INFLUENZA RES INST) 16 April 1976 (1976-04-16) abstract</p> <p>-----</p> | 9,11 |
| | -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011585

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | US 5 504 055 A (HSU ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) column 2, line 47 - line 53 column 2, line 67 - column 3, line 1 column 3, line 6 - line 13 ----- | 8 |
| A | DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; G.NICOLETTI ET AL.: "Fungitoxicity of oxine and copper oxinate: effects of pH, metals and chelating agents on activity" XP002319019 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 132:90605 CA abstract siehe index terms (IT) & MYCOLOGICAL RESEARCH, vol. 103, no. 9, 1999, pages 1085-1097, ----- | 1-14 |
| A | WO 02/09522 A (SICIT CHEMITEC S.P.A; ODELLI, ORESTE; MAINI, PAOLO) 7 February 2002 (2002-02-07) page 1, line 4 - line 6 page 2, line 6 - page 4, line 1 ----- | 1-14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011585

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|---|--|
| JP 48034205 | B | 19-10-1973 | NONE | |
| WO 02083599 | A | 24-10-2002 | FR 2823202 A1 EP 1379481 A1 WO 02083599 A1 | 11-10-2002 14-01-2004 24-10-2002 |
| WO 0030450 | A | 02-06-2000 | AT 245354 T AU 767577 B2 AU 1160900 A BG 105537 A BR 9915503 A CA 2351819 A1 CN 1331562 T CZ 20011737 A3 DE 59906388 D1 DK 1130967 T3 WO 0030450 A1 EP 1130967 A1 ES 2204196 T3 HU 0104414 A2 JP 2002530303 T NZ 512191 A PT 1130967 T SI 1130967 T1 SK 6782001 A3 US 6503936 B1 ZA 200104962 A | 15-08-2003 20-11-2003 13-06-2000 30-04-2002 07-08-2001 02-06-2000 16-01-2002 12-12-2001 28-08-2003 18-08-2003 02-06-2000 12-09-2001 16-04-2004 28-03-2002 17-09-2002 29-08-2003 28-11-2003 31-12-2003 06-11-2001 07-01-2003 18-06-2002 |
| CN 1048786 | A | 30-01-1991 | NONE | |
| WO 03030926 | A | 17-04-2003 | EP 1434595 A1 WO 03030926 A1 US 2003148927 A1 | 07-07-2004 17-04-2003 07-08-2003 |
| US 2003035848 | A1 | 20-02-2003 | US 6242009 B1 AT 268992 T AU 4650400 A CA 2369828 A1 DE 60011613 D1 DE 60011613 T2 EP 1180936 A1 JP 2003521472 T WO 0062618 A1 | 05-06-2001 15-07-2004 02-11-2000 26-10-2000 22-07-2004 30-09-2004 27-02-2002 15-07-2003 26-10-2000 |
| WO 0230947 | A | 18-04-2002 | US 6710079 B1 US 6518240 B1 US 6426424 B1 AU 1310502 A WO 0230947 A2 | 23-03-2004 11-02-2003 30-07-2002 22-04-2002 18-04-2002 |
| US 4900561 | A | 13-02-1990 | AT 132152 T AU 618141 B2 AU 4399389 A CA 2002558 A1 DE 69024376 D1 DE 69024376 T2 DK 377526 T3 EP 0377526 A2 | 15-01-1996 12-12-1991 12-07-1990 22-02-1991 08-02-1996 01-08-1996 18-03-1996 11-07-1990 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/011585

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| US 4900561 | A | | ES 2088995 T3 GR 3019423 T3 JP 1991355 C JP 2184689 A JP 6099451 B US 4948594 A | 01-10-1996 30-06-1996 22-11-1995 19-07-1990 07-12-1994 14-08-1990 |
| SU 487541 | A | 25-03-1976 | SU 487541 A1 | 25-03-1976 |
| US 5504055 | A | 02-04-1996 | NONE | |
| WO 0209522 | A | 07-02-2002 | IT RM20000428 A1 AU 8250601 A EP 1307102 A1 WO 0209522 A1 | 31-01-2002 13-02-2002 07-05-2003 07-02-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011585

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N59/20
//(A01N59/20, 59:00, 43:56, 37:44)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data, CAB Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X,Y | <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Z.B.BAKASOVA ET AL.: "Synthesis of selective herbicides and fungicides from compounds of .alpha.-amino acids and their derivatives" XP002319014 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 139:373556 CA Zusammenfassung siehe IT (index terms) & IZVESTIYA NATSIONAL'NOI AKADEMII NAUK KYRGYZSKOI RESPUBLIKI, Bd. 2-3, 2002, Seiten 35-40,</p> <p style="text-align: center;">-/-</p> | 1-14 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Lamers, W

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X,Y | <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; A.K.JAIN ET AL.: "Some new metal chelates of L-lysine monohydrochloride as potential antifungals" XP002319015 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 99:209657 CA Zusammenfassung</p> | 1-14 |
| X,Y | <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Z.KANG ET AL.: "The fungicidal action of mixed cupric amino-acid complexes" XP002319016 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 124:330755 CA Zusammenfassung siehe IT (index terms)</p> | 1-14 |
| X,Y | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197343 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1973-65325U XP002319020 & JP 48 034205 B (TANABE SEIYAKU CO) 19. Oktober 1973 (1973-10-19) Zusammenfassung</p> | 1-14 |
| X,Y | <p>WO 02/083599 A (PENN AR BED SARL; MADEC, ALAIN) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 2, Zeile 2 - Seite 3, Zeile 8</p> | 1-14 |
| Y | <p>WO 00/30450 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHELBERGER, KLAUS; SCHERER, MARIA; SAUR, REI) 2. Juni 2000 (2000-06-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 6 - Zeile 29 Seite 2, Zeile 46 Seite 4, Zeile 12 - Zeile 24 Seite 4, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 11 Seite 12, Zeile 10 - Zeile 12</p> | 4,9,11 |
| X | <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; XP002319017 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 115:66800 CA Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-/-</p> | 1,2,4,9, 11 |

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | <p>& CN 1 048 786 A (TIANJIN TEACHERS TRAINING SCHOOL) 30. Januar 1991 (1991-01-30)</p> <p>-----</p> <p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; P.ARMAN ET AL.: "Copper fungicides. XII. Absorption of complexes by leaves" XP002319018 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 60:40317 CA Zusammenfassung & ANNALS OF APPLIED BIOLOGY, Bd. 51, Nr. 3, 1963, Seiten 439-443,</p> | 1-4 |
| X | <p>WO 03/030926 A (PROCYTE CORPORATION; PATT, LEONARD, M) 17. April 2003 (2003-04-17) Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 12 Seite 4, Zeile 2 - Zeile 10 Seite 9, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 18 Seite 12, Zeile 8 - Zeile 11 Seite 18 - Seite 20; Beispiele 5,6 Ansprüche 1,9,16,17</p> | 1-7, 9-11,14 |
| X | <p>US 2003/035848 A1 (BATARSEH KAREEM I ET AL) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Seite 1, Absatz 2 Seite 1, Absatz 10 Seite 2, Absatz 17 - Absatz 20 Seite 2, Absatz 22 - Absatz 23 Seite 3, Absätze 28,29,31,33</p> | 1-7,9-14 |
| X | <p>WO 02/30947 A (ALBION INTERNATIONAL, INC) 18. April 2002 (2002-04-18) Seite 7, Zeile 14 - Zeile 27 Beispiele 8,15,22,28</p> | 6,7,10, 14 |
| X | <p>US 4 900 561 A (ABDEL-MONEM ET AL) 13. Februar 1990 (1990-02-13) Spalte 3, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 26 Beispiele 1-3</p> | 6,7,10, 14 |
| X | <p>-----</p> <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 1976-93846X XP002319021 & SU 487 541 A (INFLUENZA RES INST) 16. April 1976 (1976-04-16) Zusammenfassung</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 9,11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011585

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | US 5 504 055 A (HSU ET AL) 2. April 1996 (1996-04-02) Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 53 Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 1 Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 13 ----- | 8 |
| A | DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; G.NICOLETTI ET AL.: "Fungitoxicity of oxine and copper oxinate: effects of pH, metals and chelating agents on activity" XP002319019 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 132:90605 CA Zusammenfassung siehe index terms (IT) & MYCOLOGICAL RESEARCH, Bd. 103, Nr. 9, 1999, Seiten 1085-1097, ----- | 1-14 |
| A | WO 02/09522 A (SICIT CHEMITEC S.P.A; ODELLI, ORESTE; MAINI, PAOLO) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 1, Zeile 4 - Zeile 6 Seite 2, Zeile 6 - Seite 4, Zeile 1 ----- | 1-14 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|---|--|
| JP 48034205 | B | 19-10-1973 | KEINE | |
| WO 02083599 | A | 24-10-2002 | FR 2823202 A1 EP 1379481 A1 WO 02083599 A1 | 11-10-2002 14-01-2004 24-10-2002 |
| WO 0030450 | A | 02-06-2000 | AT 245354 T AU 767577 B2 AU 1160900 A BG 105537 A BR 9915503 A CA 2351819 A1 CN 1331562 T CZ 20011737 A3 DE 59906388 D1 DK 1130967 T3 WO 0030450 A1 EP 1130967 A1 ES 2204196 T3 HU 0104414 A2 JP 2002530303 T NZ 512191 A PT 1130967 T SI 1130967 T1 SK 6782001 A3 US 6503936 B1 ZA 200104962 A | 15-08-2003 20-11-2003 13-06-2000 30-04-2002 07-08-2001 02-06-2000 16-01-2002 12-12-2001 28-08-2003 18-08-2003 02-06-2000 12-09-2001 16-04-2004 28-03-2002 17-09-2002 29-08-2003 28-11-2003 31-12-2003 06-11-2001 07-01-2003 18-06-2002 |
| CN 1048786 | A | 30-01-1991 | KEINE | |
| WO 03030926 | A | 17-04-2003 | EP 1434595 A1 WO 03030926 A1 US 2003148927 A1 | 07-07-2004 17-04-2003 07-08-2003 |
| US 2003035848 | A1 | 20-02-2003 | US 6242009 B1 AT 268992 T AU 4650400 A CA 2369828 A1 DE 60011613 D1 DE 60011613 T2 EP 1180936 A1 JP 2003521472 T WO 0062618 A1 | 05-06-2001 15-07-2004 02-11-2000 26-10-2000 22-07-2004 30-09-2004 27-02-2002 15-07-2003 26-10-2000 |
| WO 0230947 | A | 18-04-2002 | US 6710079 B1 US 6518240 B1 US 6426424 B1 AU 1310502 A WO 0230947 A2 | 23-03-2004 11-02-2003 30-07-2002 22-04-2002 18-04-2002 |
| US 4900561 | A | 13-02-1990 | AT 132152 T AU 618141 B2 AU 4399389 A CA 2002558 A1 DE 69024376 D1 DE 69024376 T2 DK 377526 T3 EP 0377526 A2 | 15-01-1996 12-12-1991 12-07-1990 22-02-1991 08-02-1996 01-08-1996 18-03-1996 11-07-1990 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011585

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| US 4900561 | A | | ES | 2088995 T3 | 01-10-1996 |
| | | | GR | 3019423 T3 | 30-06-1996 |
| | | | JP | 1991355 C | 22-11-1995 |
| | | | JP | 2184689 A | 19-07-1990 |
| | | | JP | 6099451 B | 07-12-1994 |
| | | | US | 4948594 A | 14-08-1990 |
| SU 487541 | A | 25-03-1976 | SU | 487541 A1 | 25-03-1976 |
| US 5504055 | A | 02-04-1996 | KEINE | | |
| WO 0209522 | A | 07-02-2002 | IT | RM20000428 A1 | 31-01-2002 |
| | | | AU | 8250601 A | 13-02-2002 |
| | | | EP | 1307102 A1 | 07-05-2003 |
| | | | WO | 0209522 A1 | 07-02-2002 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.